



日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

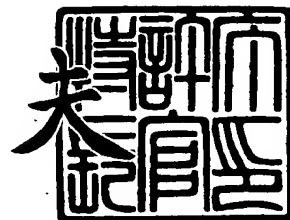
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 8 6 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 3 8 6 7 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04658

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/13  
G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子吸着材料作製方法、及び、微粒子吸着材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させる工程と、

前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着材料作製方法。

【請求項 2】 前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載の微粒子吸着材料作製方法。

【請求項 3】 前記架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることを特徴とする請求項 2 に記載の微粒子吸着材料作製方法。

【請求項 4】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設け、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させた後、前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着してなることを特徴とする微粒子吸着材料。

【請求項 5】 前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることを特徴とする請求項 4 に記載の微粒子吸着材料。

【請求項 6】 前記架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることを特徴とする請求項 5 に記載の微粒子吸着材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は微粒子吸着材料作製方法及び微粒子吸着材料に関し、詳細には、粗面化部材、導電性部材、遮光部材など、各種の機能性微粒子を吸着してなる機能性の表面層を有する応用範囲の広い微粒子吸着材料作製方法及び微粒子吸着材料に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来より、任意の基材に機能性の微粒子を吸着させて各種の機能を有する表面層を形成した部材が種々提案されている。微粒子吸着表面層を有する部材としては、例えば、樹脂や金属製の微細な粒子により凹凸を形成した反射防止部材、導電性の微粒子を吸着させた導電性部材、抗菌性の金属（酸化物）微粒子を吸着させた防汚・抗菌性部材、微粒子の積層構造を利用して気体の透過性を低下させるガスバリアフィルム、紫外線、赤外線、或いは可視光を遮断する微粒子材料を用いた遮光性部材などが挙げられる。またその他にも、微粒子を表面に吸着させた部材は、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

その代表的なものとして、粒子を用い表面を粗面化した部材について述べれば、所定の微細な凹凸を有するため、界面における屈折率を制御し、光の反射を防止し得る反射防止部材として有用である。

#### 【0003】

一方、近年、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、カソードレイチューブディスプレイ（CRT）、エレクトロルミネッセンス（EL）ランプなどに代表される画像表示体（ディスプレイ）が、テレビ、コンピューターや近年普及してきた各種モバイル装置など、様々な分野で広く用いられるようになってきており、目覚ましい発展を遂げている。ディスプレイは使用される各種装置の機能向上に伴い、高画質化、低消費電力化などの要求が高まっている。高画質化としては、映像の画素密度の向上、鮮やかな色調の実現などと共に、ディスプレイ表面への照明などの光の映り込みを防止する反射防止能も重要な要素となっている。

特に、近年普及が著しい携帯端末用ディスプレイは当然屋外での使用も想定され、従来にも増して、太陽光や蛍光等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止する、高い反射防止能に対する要求も高まっている。

また、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有するLCDが広く使用されている。かかるLCDを備えるモバイル装置（携帯端末）には、タッチパネル式の入力、即ち、ディスプレイ表面の所定領域をプラスチックのペンや指で直接触れて操作する方式が広く使用され、そのディスプレイ表面は、高画質化や反射防止能のみならず、耐磨耗性等の耐久性、汚れ防止性などの特性も重要になってきている。

#### 【0004】

反射防止能を付与する方法としては、従来から、光の入射面を粗面化し、光を散乱若しくは拡散させる手法が一般的に行われている。かかる粗面化処理としては、基材表面をサンドブラスト法、エンボス法等により直接粗面化する方法や、基材表面にフィラーを含有させた塗布液を塗布、乾燥して粗面化層を設ける方法などが用いられている。

中でも、基材表面にフィラーを含有させた粗面化層を設ける方法が、粗面化面の凹凸の大きさの制御性、製造容易である点から、現在、汎用されている。具体的には、例えば、耐熱性に乏しい高透明なプラスチックフィルムに適合する目的で、UV硬化型樹脂と樹脂ビーズを構成要素とする粗面化層が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

しかしながら、フィラーを含有させた粗面化層を用いる方法は、凹凸を形成するためのフィラーをバインダーにより基材上に固定化するものであり、バインダーの影響でフィラーの凹凸が緩和され、設計値どおりの反射防止能が得難いという問題をはらんでいた。また、フィラーの凹凸効果を向上させるためにバインダーを希釈したり使用量を低下させると膜強度が低下し、耐久性に問題がでてくる恐れがある。

#### 【0005】

また、反射防止能を付与する他の方法としては、屈折率の高い材料と低い材料を交互に積層し、多層化して反射防止層を形成する方法が知られている。多層構

造を形成する方法としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ に代表される低屈折率材料と、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の高屈折率材料を交互に蒸着等により成膜する気相法や、金属アルコキシドの加水分解、縮重合を利用したゾルゲル法等が挙げられる。

これらの多層構造の反射防止層を形成する方法は、蒸着等の気相法による場合には、加工装置が高価であり、また、大きな面積のものは製造し難い、ゾルゲル法による場合は、塗布、焼成を繰り返すこと等の理由から製造コストが高価であるうえ、得られる反射防止層が紫や緑系統の色を呈しているため、汚れが目立つなどの問題があった。

#### 【0006】

更に、反射防止能を付与する他の方法としては、例えば、N. J. Nattan、M. Brustらによって、マイナスに帯電したコロイド状の金微粒子を酸化ケイ素基材表面に吸着させ、リンカーとしてアミノプロパンチオールなどを用いて架橋構造を形成することにより固定化し、そのプロセスを複数回繰り返すことにより基材表面に金微粒子を多層吸着させる方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。かかる方法により、基材表面に金微粒子が吸着してなる粗面化層を有する反射防止部材が作製される。しかしながら、この技術は複雑なプロセスを要するため、実用的な粒子吸着層の形成には適用し難い。

以上、反射防止能を有する部材を例に挙げて説明した通り、種々の機能性を有し、かつ、その耐久性に優れる機能性表面層を形成することは困難であった。特に、機能性表面層の形成するために塗布法を用いる場合には、用いられた機能性微粒子が有する機能がバインダーなどにより阻害され、設計値どおりの機能を発現させることが困難であった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平6-18706号公報

##### 【非特許文献1】

N. J. Nattan, M. Brust, etc. "Chemical Materials"、2000年、12巻、2869頁

#### 【0008】

**【発明が解決しようとする課題】**

上記のような先行技術の欠点を考慮した本発明の目的は、表面に機能性微粒子が単層、或いは積層状態で強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、吸着された機能性微粒子の効果が持続する微粒子吸着材料を提供することにある。本発明の他の目的は、上記特性を有し、かつ、多層構造の微粒子吸着層を容易に形成し得る微粒子吸着材料作製方法を提供することにある。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、グラフトポリマーを表面に有する基材の特性に着眼し研究を進めた結果、グラフトポリマーに極性基を導入することで、該極性基との相互作用を形成し得る物性を有する微粒子に対して強い吸着性を有し、高密度で特定の物性を有する微粒子を配列、吸着し得ることを見出し、これを利用することで微粒子の有する優れた機能を生かした、微粒子吸着層が得られることを見出し、本発明を完成した。

**【0010】**

すなわち、本発明の微粒子吸着材料作製方法は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させる工程と、

前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着させる工程と、  
を有することを特徴とする。

前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。また、前記極性基としては、イオン性基が好ましい。

**【0011】**

本発明の微粒子吸着材料は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及



び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設け、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させた後、前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着してなることを特徴とする。

また、本発明の微粒子吸着材料において、前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。加えて、前記極性基としては、イオン性基が好ましい。

#### 【0012】

本発明の作用は明確ではないが、本発明においては基材上に極性基が導入され、その表面上に該極性基と何らかの相互作用を形成し結合し得る物性を有する、金属酸化物などの任意の機能性微粒子が高密度で均一に充填された層を形成し、結果として、バインダーを用いることなく微粒子による表面層が形成され、該表面は微粒子の形状、或いはそれが有する機能をそのまま反映した微粒子吸着層が設けられ、例えば、均一な凹凸形状を呈する粗面化層や、導電性微粒子による導電層などの機能性の表面層が形成され、この表面層が優れた機能を発現し得る。また、表面にある極性基とそれと吸着し得る微粒子間が静電的な引力などの相互作用により強固に吸着しているため、耐摩耗性が増大し、微粒子吸着層の高い耐久性が発現したものと推定される。

#### 【0013】

また、本発明によれば、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層が設けられていることから、グラフト重合に用いる重合可能な官能基を有する化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。その結果、基板表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、微粒子が付着した後に磨耗などによりポリマーごと剥離してしまうことがなくなり、形成された微粒子吸着層の耐久性が更に優れたものとなると推測される。

**【0014】**

このような構造の微粒子吸着層の存在は、外観的には、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて表面を観察し、或いは、その断面を走査型電子顕微鏡で観察し、表面の緻密な凹凸形状、或いは、微粒子の積層状態が形成されていることなどによりその構造を確認することができる。また、微粒子吸着層の密着性（耐久性）に関しては碁盤目テープ法（JIS 5400）や摺擦実験で確認することができる。また、機能性の微粒子の発現する物性を測定することで、微粒子からなる機能性層の存在を確認することもできる。

**【0015】****【発明の実施の形態】**

以下に本発明の微粒子吸着材料作製方法及び微粒子吸着材料について詳細に説明する。

本発明の微粒子吸着材料作製方法は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、放射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させる工程と、前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする。

また、本発明の微粒子吸着材料は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設け、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、放射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させた後、前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着してなることを特徴とする。

**【0016】**

以下、本発明の微粒子吸着材料作製方法及び微粒子吸着材料における、重合開始層とその形成工程、グラフト重合、及び、極性基と相互作用を形成し得る微粒子とその吸着工程について、説明する。

**【0017】**

### ＜重合開始層とその形成工程＞

まず、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける方法について説明する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）としては、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

#### 【0018】

〔重合開始能を有する官能基を有する共重合成分〕

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）活性エステル化合物、（j）炭素ハロゲン結合を有する化合物、（k）ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記（a）～（k）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

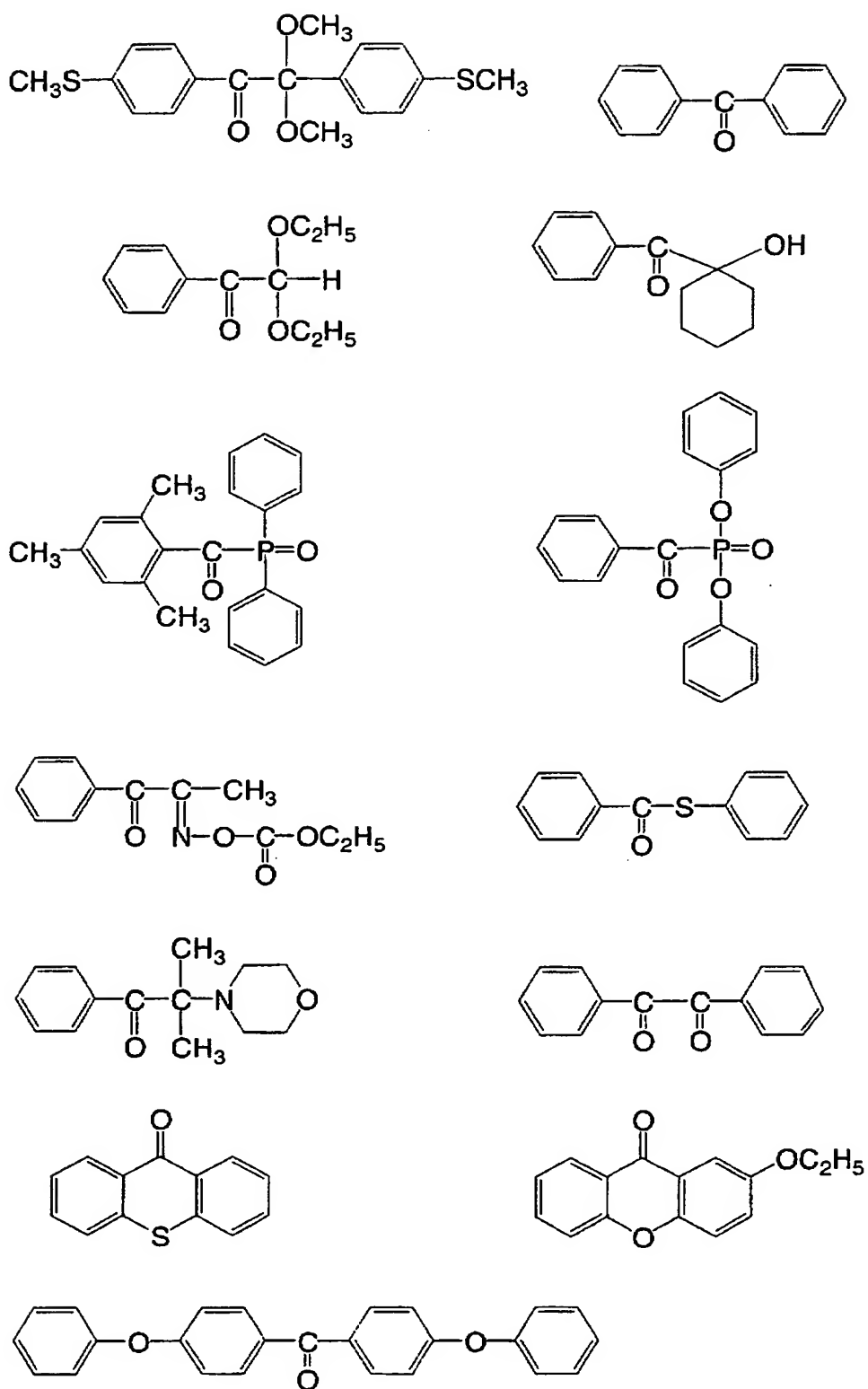
#### 【0019】

（a）芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい（a）芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek（1993）, p77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0020】

【化1】



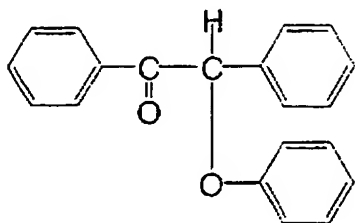
## 【0021】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の  $\alpha$ -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0022】

## 【化 2】

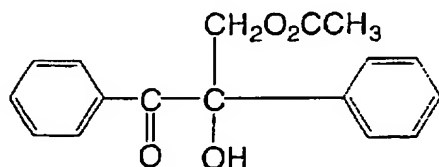


## 【0023】

特公昭 47-22326 記載の  $\alpha$ -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0024】

## 【化 3】

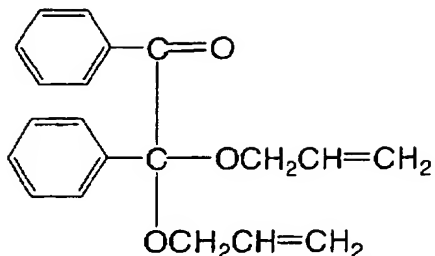


## 【0025】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0026】

## 【化 4】

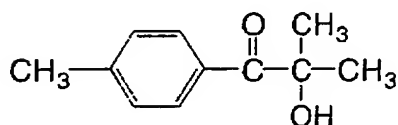


## 【0027】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0028】

## 【化 5】

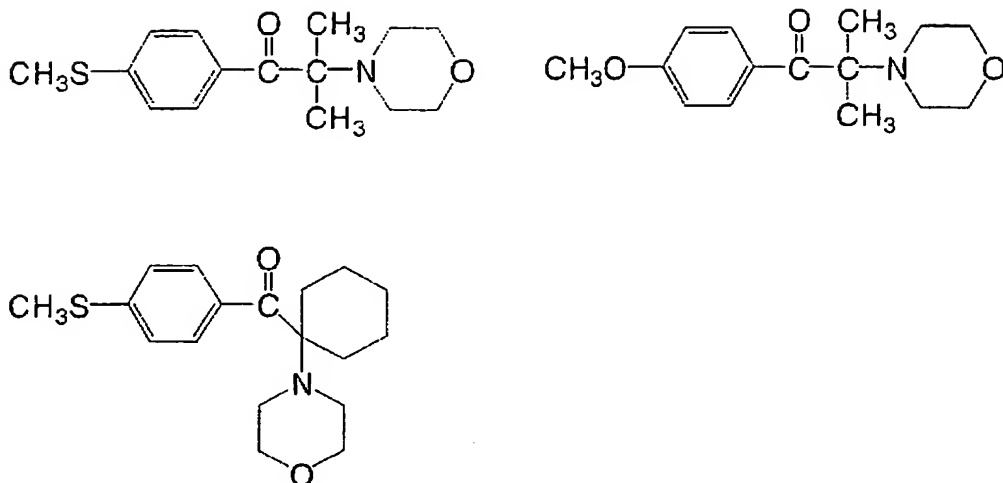


## 【0029】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の $\alpha$ -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0030】

## 【化6】

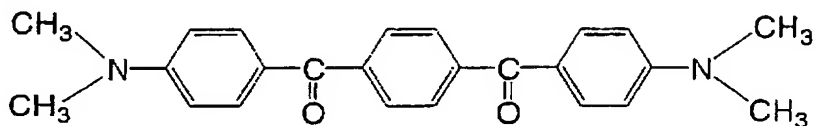


## 【0031】

特開平2-211452記載のp-ジ（ジメチルアミノベンゾイル）ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0032】

## 【化7】

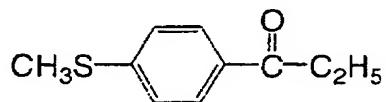


## 【0033】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0034】

## 【化8】

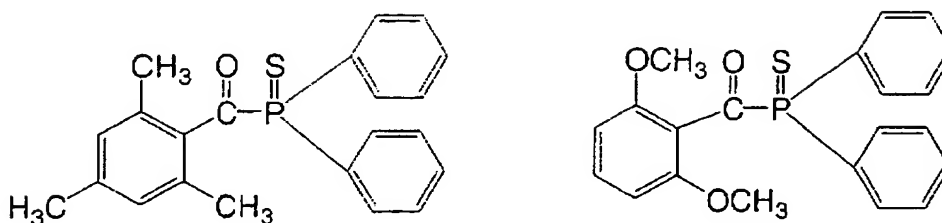


## 【0035】

特公平 2-9597 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0036】

【化 9】

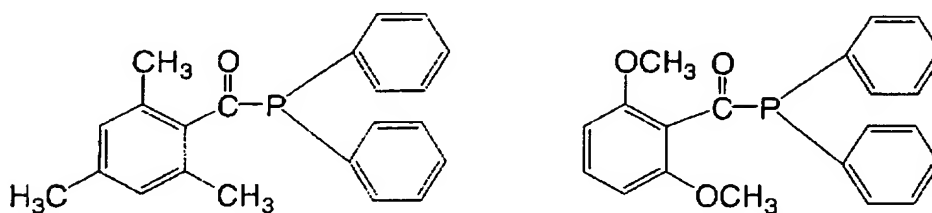


【0037】

特公平 2-9596 記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0038】

【化 10】



【0039】

また、特公昭 63-61950 記載のチオキサントン類、特公昭 59-42864 記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0040】

(b) オニウム塩化合物

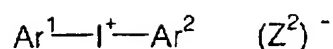
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (b) オニウム塩化合物としては、下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が挙げられる。

【0041】



## 【化 11】

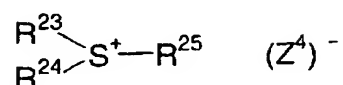
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



## 【0042】

一般式 (1) 中、 $\text{Ar}^1$  と  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

## 【0043】

一般式 (2) 中、 $\text{Ar}^3$  は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z<sup>3</sup>)<sup>-</sup>は (Z<sup>2</sup>)<sup>-</sup>と同義の対イオンを表す。

【0044】

一般式 (3) 中、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z<sup>4</sup>)<sup>-</sup>は (Z<sup>2</sup>)<sup>-</sup>と同義の対イオンを表す。

【0045】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開2001-305734号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げることができる。

【0046】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2

、5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

#### 【0047】

これらの中でも、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

#### 【0048】

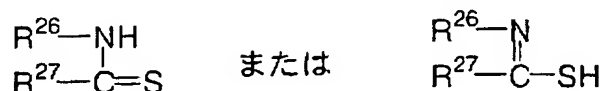
## (d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0049】

【化12】

一般式 (4)



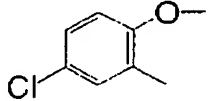
【0050】

(一般式 (4) 中、 $\text{R}^{26}$  はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 $\text{R}^{27}$  は水素原子又はアルキル基を示す。また、 $\text{R}^{26}$  と  $\text{R}^{27}$  は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 $\text{R}^{27}$  は、好ましくは炭素原子数1～4個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0051】

【表 1】

No.	$R^{26}$	$R^{27}$
1	-H	-H
2	-H	-CH <sub>3</sub>
3	-CH <sub>3</sub>	-H
4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
5	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>
8	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
11	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
13	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
17	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-	
18	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
19	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-	
20	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	
22	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	
23	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	
24	-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-	
25	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-	
26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-	
28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
29	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	
30	-N=C(SCH <sub>3</sub> )-S-	
31	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-	
32		

【0052】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリー  
ルバイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-8  
6516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフ  
ェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス  
(o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾー  
ル、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト  
ラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4'  
, 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) バイミダゾール、2, 2'-ビス  
(o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミ  
ダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト  
ラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4'  
, 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオ  
ロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げら  
れる。

### 【0053】

#### (f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシム  
エステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-ア  
セトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-  
オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-  
フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパ  
ン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-  
エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げ  
られる。

### 【0054】

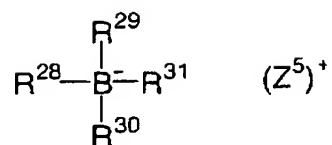
#### (g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化  
合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

### 【0055】

## 【化 13】

## 一般式 (5)



## 【0056】

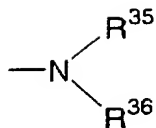
(一般式 (5) 中、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  は互いに同一でも異なっているもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{31}$  のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 ( $\text{Z}^5$ )<sup>+</sup> はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

## 【0057】

上記  $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$  のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1 ~ 18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$  など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$  (ここで  $\text{R}^{32}$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$  又は  $-\text{OR}^{34}$  (ここで  $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$  は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

## 【0058】

## 【化 14】



## 【0059】

(式中、 $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

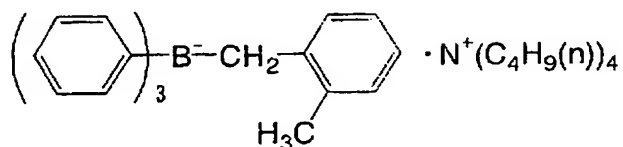
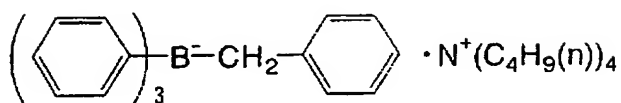
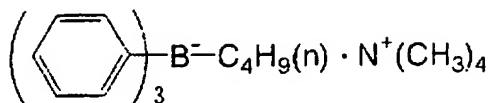
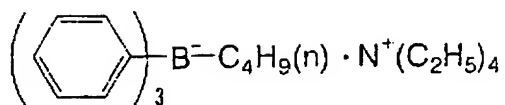
## 【0060】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

## 【0061】



## 【化 15】



## 【0062】

## (h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63-138345 号、特開昭 63-142345 号、特開昭 63-142346 号、特開昭 63-143537 号並びに特公昭 46-42363 号記載の N-O 結合を有する化合物群を挙げることができる。

## 【0063】

## (i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭 62-6223 記載のイミドスルホネート化合物、特公昭 63-14340 号、特開昭 59-174831 号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

## 【0064】

## (j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

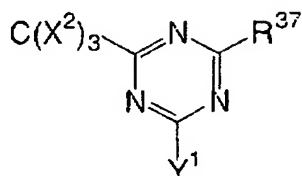
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式 (6) から (12) のものを挙げることができる。

【0065】

【化16】

一般式 (6)



【0066】

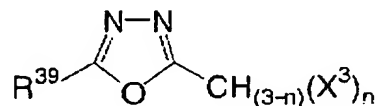
上記一般式 (6) で表される化合物。

(一般式 (6) 中、 $\text{X}^2$  はハロゲン原子を表わし、 $\text{Y}^1$  は  $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{38}$ 、 $-\text{NR}^{38}$ 、 $-\text{OR}^{38}$  を表わす。ここで  $\text{R}^{38}$  はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 $\text{R}^{37}$  は  $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0067】

【化17】

一般式 (7)



【0068】

上記一般式 (7) で表される化合物。

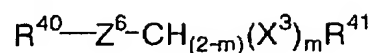
(一般式 (7) 中、 $\text{R}^{39}$  は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 $\text{X}^3$  はハロゲン原子であり、

n は 1 ～ 3 の整数である。)

【0069】

【化18】

一般式 (8)



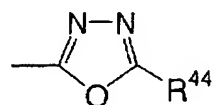
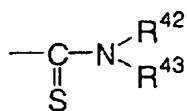
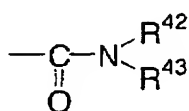
【0070】

上記一般式 (8) で表される化合物。

(一般式 (8) 中、 $R^{40}$  は、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{41}$  は、以下に示す基又はハロゲンであり、 $Z^6$  は  $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$  又は  $-SO_2-$  である。また、 $X^3$  はハロゲン原子であり、m は 1 又は 2 である。)

【0071】

【化19】



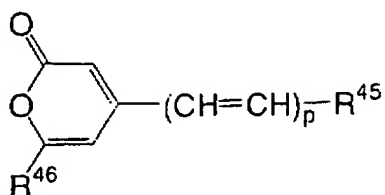
【0072】

(式中、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$  はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{44}$  は一般式 (6) 中の  $R^{38}$  と同じである。)

【0073】

【化20】

一般式 (9)



## 【0074】

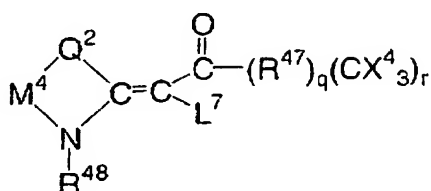
上記一般式(9)で表される化合物。

(一般式(9)中、 $R^{45}$ は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 $R^{46}$ は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 $p$ は1、2又は3である。)

## 【0075】

## 【化21】

一般式(10)



## 【0076】

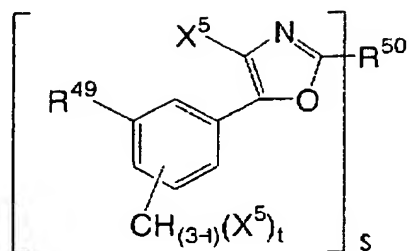
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 $L^7$ は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 $Q^2$ はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 $M^4$ は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 $R^{48}$ はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、 $R^{47}$ は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 $X^4$ は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

## 【0077】

## 【化 2 2】

## 一般式 (11)



## 【0078】

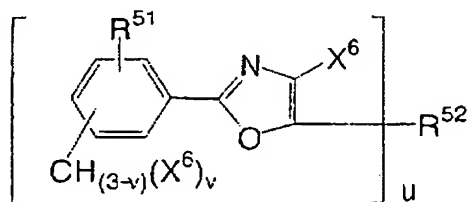
上記一般式 (11) で表わされる 4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式 (11) 中、 $\text{X}^5$  はハロゲン原子であり、 $t$  は 1~3 の整数であり、 $s$  は 1~4 の整数であり、 $\text{R}^{49}$  は水素原子又は  $\text{CH}_{3-t}\text{X}^5_t$  基であり、 $\text{R}^{50}$  は  $s$  価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

## 【0079】

## 【化 2 3】

## 一般式 (12)



## 【0080】

上記一般式 (12) で表わされる 2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

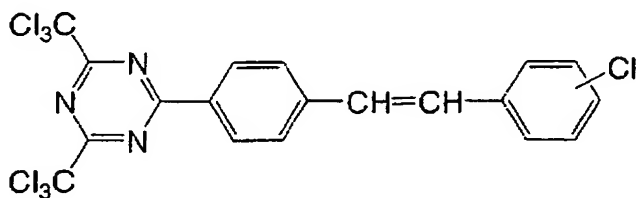
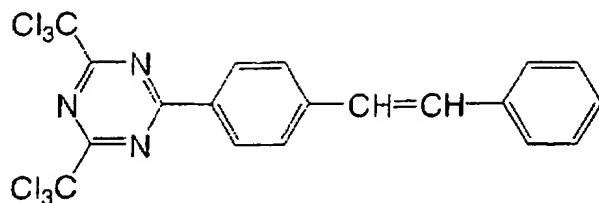
(一般式 (12) 中、 $\text{X}^6$  はハロゲン原子であり、 $v$  は 1~3 の整数であり、 $u$  は 1~4 の整数であり、 $\text{R}^{51}$  は水素原子又は  $\text{CH}_{3-v}\text{X}^6_v$  基であり、 $\text{R}^{52}$  は  $u$  価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

## 【0081】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0082】

## 【化 24】

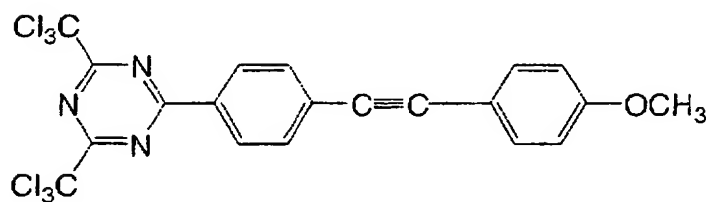
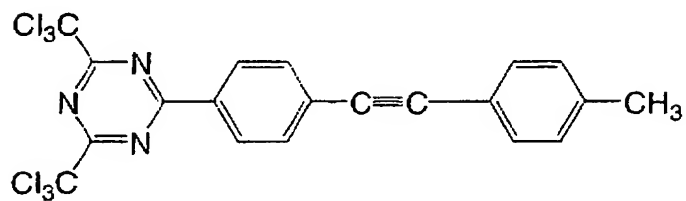
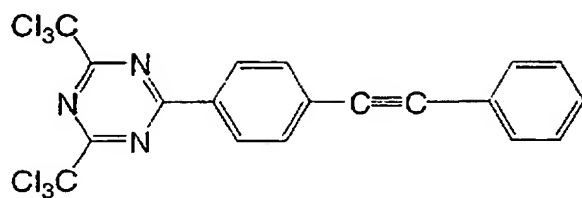


## 【0083】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0084】

## 【化 2 5】

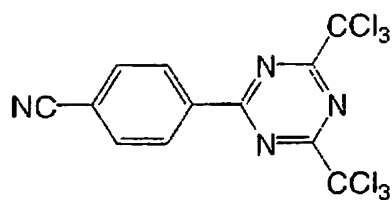
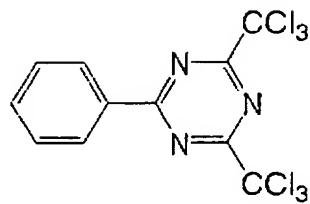
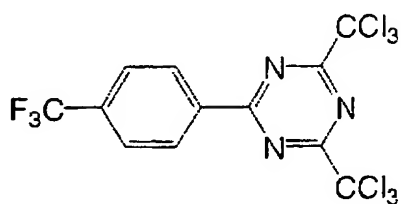


## 【0085】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0086】

## 【化 2 6】



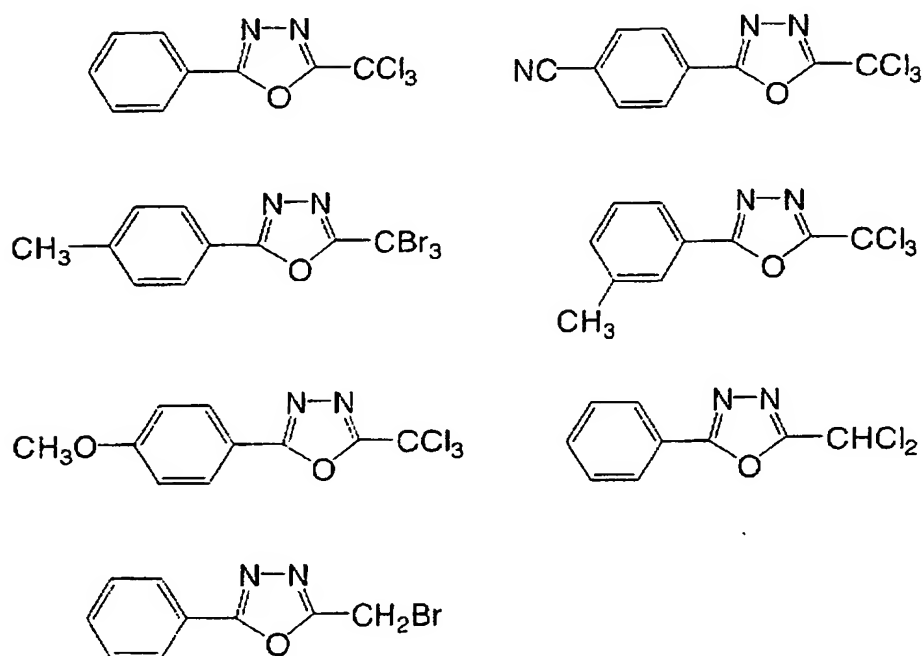


## 【0087】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0088】

## 【化27】



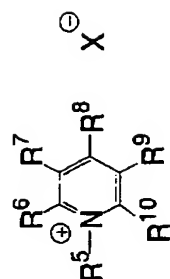
## 【0089】

## (k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(k)ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開2001-305734号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

## 【0090】

【表 2】



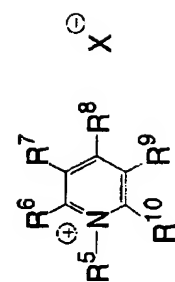
	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	X
II-45		H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	PF <sub>6</sub>
II-46		Cl	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	TsO*
II-47		H	CH <sub>3</sub>	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	BF <sub>4</sub>
II-48	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ---	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---CH}_3$	H	H	PF <sub>6</sub>
II-49	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ---	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	PF <sub>6</sub>
II-50	CH <sub>3</sub>	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---C}_7\text{H}_{15}$	H	H	TsO*
II-51	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ---	H	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	PF <sub>6</sub>















(E型)

【0091】

【表 3】



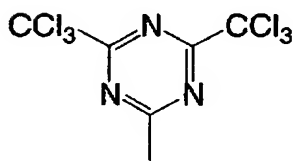
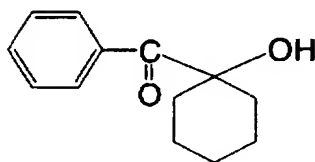
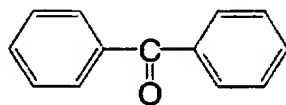
	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$R^8$	$R^9$	$R^{10}$	X
II-52	 -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF <sub>6</sub>
II-53	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF <sub>6</sub>
II-54	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF <sub>4</sub>
II-55	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF <sub>6</sub>
II-56	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-OCH <sub>3</sub>	H	H	PF <sub>6</sub>
II-57	 -CH <sub>2</sub> -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-CF <sub>3</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>

【0092】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0093】

【化28】



【0094】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0095】

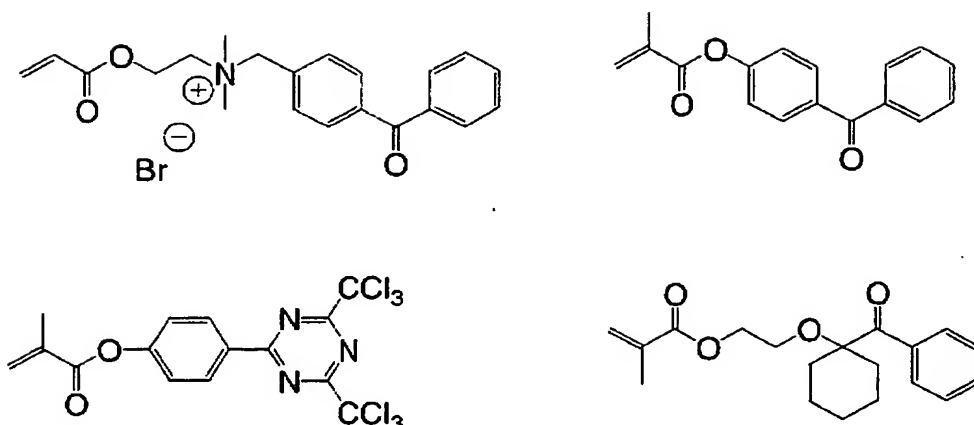
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0096】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0097】

## 【化 29】



## 【0098】

〔架橋性基を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

## 【0099】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

## 【0100】

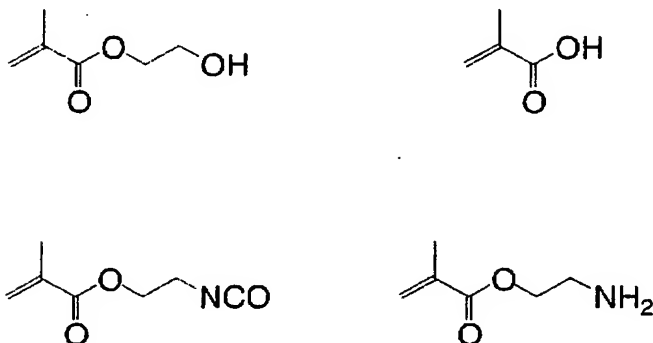
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

## 【0101】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

## 【0102】

## 【化30】



## 【0103】

## 〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

## 【0104】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分（A）と、架橋性基を有する共重合成分（B）と、の共重合モル比としては、（A）が5モル%以上、かつ、（B）が10モル%以上であることが好ましく、（A）が5～50モル%、かつ、（B）30～70モル%であることがより好ましく、（A）が10～20モル%、かつ、（B）30～40モル%であることが更に好ましい。ここで、重合開始基が5モル%よりも少ない場合、重合開始機能が制限されるため重合性が低くなってしまう場合がある。また、架橋性基が10モル%よりも少ない場合、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

#### 【0105】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量が1万より小さいと、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

#### 【0106】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

#### 【0107】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、架橋剤を用いることが好ましい。特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が-NCOである場合、熱をかけ

ることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

#### 【0108】

また、架橋剤を併用する方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH<sub>2</sub>, 多価シソシアネート)、(−NH<sub>2</sub>, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

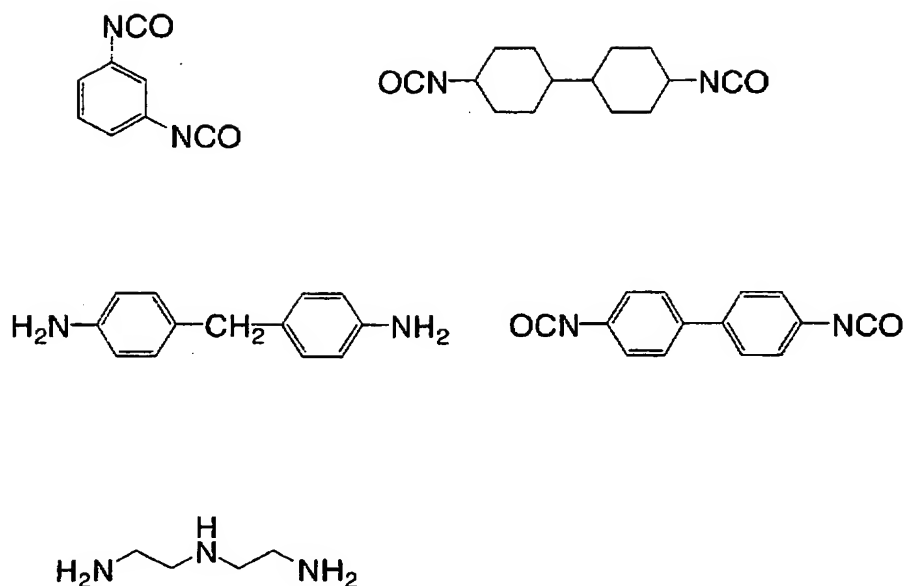
#### 【0109】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

#### 【0110】



## 【化 3 1】

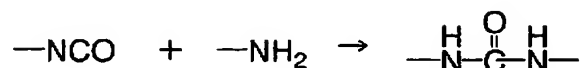
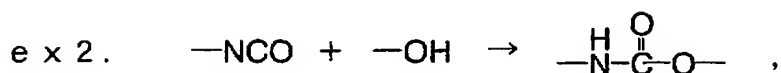
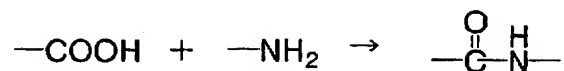
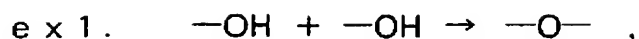


## 【0111】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。なお、この架橋反応時の加熱温度条件としては、50～300℃の範囲であることが好ましく、50～150℃の範囲であることがより好ましく、80℃～150℃の範囲であることが更に好ましい。

## 【0112】

## 【化 3 2】



## 【0113】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して 0.01～10 当量であることが好ましく、0.1～5 当量であることがより好ましく、0.5～3 当量であることが更に好ましい。架橋剤の添加量がこの上限値より少ない場合、架橋度が低くなり、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる。また、架橋剤の添加量がこの上限値より多い場合、未反応の架橋成分が重合開始層中に残留し、モノマー溶液に溶出するなどして重合反応に悪影響を与える。

## 【0114】

## 〔基材〕

本発明において用いられる基材としては、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、光透過性を必要とする透明基材を選択する場合には、例えば、ガラス、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。また、透明性を必要としない微粒子吸着材料の基材としては、上記のものに加えて、紙、プラスチッ

クがラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

#### 【0115】

これらは、用途及び吸着される微粒子との関係に応じて適宜選択されるが、加工性、透明性の観点からは、高分子樹脂からなる表面を有する基材が好ましく、具体的には、樹脂フィルム、表面に樹脂が被覆されているガラスなどの透明無機基材、表面層が樹脂層からなる複合材のいずれも好適である。

表面に樹脂が被覆されている基材としては、表面に樹脂フィルムが貼着された積層板、プライマー処理された基材、ハードコート処理された基材などが代表例として挙げられる。表面層が樹脂層からなる複合材としては、裏面に接着剤層が設けられた樹脂シール材、ガラスと樹脂との積層体である合わせガラスなどが代表例として挙げられる。

#### 【0116】

なお、本発明の微粒子吸着材料を粗面化部材として反射防止材料に使用する場合、高密度画素を備えた高解像度用の画像表示体、モバイルに用いられる小型で高解像度の画像表示体においては、形成する表面凹凸性状を制御するため表面平滑性の透明基材を用いることが好ましいが、マクロの反射防止能をより向上させるためには、表面積を増加させてより多くの極性基の導入を図る目的で、基材表面を予め粗面化することも可能である。

基材を粗面化する方法としては基材の材質に適合する公知の方法を選択することができる。具体的には、例えば、基材が樹脂フィルムの場合には、グロー放電処理、スパッタリング、サンドブラスト研磨法、バフ研磨法、粒子付着法、粒子塗布法等が挙げられる。また、基材がアルミニウム板のような金属板の場合には、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法などが適用でき、機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、両者を組み合わせた方法も利用することが

できる。

#### 【0117】

##### 〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塗布液を調製し、その塗布液を基材上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

#### 【0118】

##### (溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

#### 【0119】

重合開始層の塗布量は、乾燥後の重量で、0.1～20 g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に、1～15 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量0.1 g/m<sup>2</sup>未満では十分な重合開始能を発現できず、グラフト重合が不十分となり、所望の強固なグラフト構造が得られない懸念があり、塗布量が20 g/m<sup>2</sup>を超えると膜性が低下する傾向に

なり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

#### 【0120】

##### <グラフト重合>

次に、上述のように設けられた重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、放射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させる。これにより、重合開始層表面には、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物からなるグラフトポリマーが生成されることになる。

#### 【0121】

##### [グラフト重合]

本発明に係るグラフト重合には、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。また、本発明におけるグラフト重合は、高分子化合物鎖上に存在する活性種に、所望のポリマーを結合させてなるグラフト重合体を形成する方法をも含むものである。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。なお、この高分子化合物に活性種を与える手段としては、UV光や $\gamma$ 線等の放射線を照射する手段が挙げられ、これによりエネルギーが付与され、活性種が生成する。

#### 【0122】

本発明を実施するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版（株）発行、P135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS（株）、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には、 $\gamma$ 線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報、特開平11-119413号公報、及び特開2000-80

189号公報に記載の方法を使用することができる。プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては、上記記載の文献、及びY. Ikada et al, *Macromolecules* vol. 19, page 1804 (1986) などに記載の方法を適用することができる。

具体的には、上記重合開始層の表面を、UV光、プラズマ、若しくは、電子線などの輻射線にて処理して表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物とを反応させることにより、該重合開始層と直接結合しているグラフトポリマーが生成することとなる。

#### 【0123】

〔重合可能な官能基と極性基とを有する化合物〕

このグラフトポリマーを生成するのに用いられる、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物は、重合可能な炭素-炭素の2重結合を少なくとも1つ有し、かつ、極性基を少なくとも1つ有しているものである。このような重合可能な官能基と極性基とを有する化合物は、モノマー、オリゴマー、マクロマー、ポリマー、これらいずれの化合物をも用いることができる。

#### 【0124】

重合可能な官能基と極性基とを有する化合物における極性基としては、ある種の金属微粒子と相互作用を形成し、該金属微粒子を吸着する、カルボニル基、アミド基、ヘテロ原子を有する芳香環などヘテロ結合を有する官能基、或いは、静電的な相互作用を形成するイオン性基などが挙げられ、中でも、イオン性基が好ましい。

#### 【0125】

重合可能な官能基と極性基とを有する化合物としては、イオン性基を形成するイオン性モノマーが好ましく、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離し得る酸性基を有するモノマー等が挙げられる。

本発明においてとくに有用なイオン性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金

属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート、3-スルホプロピレン（メタ）アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのリン酸モノマー若しくはそれらのアルカリ金属及びアミン塩、などを使用することができる。

#### 【0126】

また、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物としては、下記に示すような親水性基を有する新水性ポリマーも好ましく用いられる。

かかる新水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

#### 【0127】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、（a）親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、（b）親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、（c）親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有す

るモノマーとを反応させる方法である。

#### 【0128】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

#### 【0129】

(a) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル (メタ) アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、(b) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ) エチルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0130】

更に、(c) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いら



れる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートなど挙げられる。

#### 【0131】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーが、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成11年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」（編集者 山下雄也）の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルホキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルステレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明におけるマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

#### 【0132】

また、上記のラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。なお、親水性モノマーを添加することにより重合率を上げることができる。

#### 【0133】

上述のようにして生成したグラフトポリマーにより形成されるグラフト層の厚さは、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。このグラフト層の厚さが $0.001 \text{ g/m}^2$ 未満であると、後述する機能性の微粒子が吸着しない場合がある。また、このグラフト層の厚さが $10 \text{ g/m}^2$ より大きいと、微粒子吸着材料に透明性が要求される場合に、光透過度が減少してしまい透明性が得られない場合がある。

#### 【0134】

＜極性基と相互作用を形成し得る微粒子とその吸着工程＞

上記のようにして、重合開始層表面に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物からなるグラフトポリマーが生成された後、該グラフトポリマーの極性基と相互作用を形成し得る下記に示す機能性の微粒子を吸着させて、本発明の微粒子吸着材料が得られる。

#### 【0135】

〔極性基と相互作用を形成し吸着する物性を有する微粒子〕

(1. 微粒子の例示)

極性基と相互作用を形成し吸着する物性を有する微粒子について説明する。用いられる微粒子は、機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。本発明の好ましい態様においては、微粒子はイオン性極性基とイオンの吸着するため、微粒子の表面電荷、イオン性基の数により、粒径や吸着量が制限されることはいうまでもない。粒径は、一般的には、 $0.1 \text{ nm}$ から $1 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $1 \text{ nm}$ から $300 \text{ nm}$ の範囲であることが更に好ましく、 $5 \text{ nm}$ から $100 \text{ nm}$ の範囲であることが特に好ましい。

本発明においては、グラフトポリマーからなる界面と、相互作用を形成し吸着する微粒子は、例えば、極性基としてイオン性基を挙げて説明するに、イオン性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフトポリマー鎖のそれぞれのイオン性基にナノスケールの微粒子が一つずつ吸着し、結果として多層状態に配列されたりする。

#### 【0136】

次に、本発明に用い得る機能性の微粒子について、微粒子吸着材料の目的に応じて説明する。

#### 1-1. 反射防止部材用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を反射防止部材として用いる場合には、機能性微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。このような微粒子を用いることで、画像表示体表面へ好適に用いられる、均一で優れた反射防止能を有し、画像コントラストを低下させることなく鮮明な画像を得ることができ、優れた耐久性を達成し得る反射防止部材を提供することができる。

#### 【0137】

前記樹脂微粒子としては、コアと呼ばれる微粒子の中心部分が有機ポリマーであるもの、金属酸化物微粒子としては、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状(粒径)を有するものであれば使用することができる。

樹脂微粒子としては、耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げら、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。

#### 【0138】

この反射防止部材としての用途においては、微粒子の粒径は、100nmから300nmの範囲であることが好ましく、100nmから200nmの範囲であることが更に好ましい。本態様においては、グラフトポリマー界面とイオンの結合する微粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。本発明の微粒子吸着材料を反射防止部材として用いる場合には、反射を防止すべき波長( $\lambda$ )に対して、 $\lambda/4$ となるように膜厚を制御することが効果の観点からは好ましく、微粒子の粒径は粗面化層(微粒子吸着層)の膜厚とほぼ同一になることを考慮すれば、粒径が100nmよりも小さくなると、粗面化層が薄くなりすぎて反射防止能が

低下する傾向にあり、また、300nmよりも大きくなると、拡散反射が大きく、白濁が著しくなるため、透明感が得難く、かつ、グラフトポリマー界面とイオンの吸着する接触面積が小さくなりすぎて、粗面化層の強度が低下する傾向がでてくる。

### 【0139】

#### 1-2. 導電膜用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を導電膜として用いる場合には、機能性微粒子として、導電性樹脂微粒子、導電性或いは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金属化合物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性金属化合物微粒子であれば幅広く用いることができ、具体的には、例えば、銀 (Ag)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) などの単体とその合金の他、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ )、などを用いることができる。

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよく、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、更には、 $\text{MgInO}$ 、 $\text{CaGaO}$ などのスピネル形化合物微粒子、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ などの導電性窒化物微粒子、 $\text{LaB}$ などの導電性ホウ化物微粒子などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

### 【0140】

#### 1-3. 表面抗菌性材料用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を抗菌性材料として用いる場合には、機能性微粒子と

して、抗菌作用、殺菌作用を有する金属或いは金属酸化物微粒子を用いることが好ましい。

このような金属（化合物）微粒子を形成し得る材料としては、具体的には、例えば、銀（A g）、銅（C u）などの殺菌性を有する金属単体と、これらを1種以上含有するその合金、或いはこれらの金属酸化物が挙げられる。また、金属化合物半導体であって、蛍光灯や太陽光など紫外領域の波長を含む光の照射によって殺菌作用を発現する酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム等、及び、これらを白金、金、パラジウム、銀、銅、ニッケル、コバルト、ロジウム、ニオブ、スズなどで修飾した金属化合物などが挙げられる。

#### 【0141】

##### 1-4. 紫外線吸収部材用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を紫外線吸収部材として用いる場合には、機能性微粒子として、例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子を用いることが、紫外線A、B領域（光波長280～400nm）における高い遮蔽機能を有するため好ましい。

本発明においては、基材として高分子化合物を用い、これと複合化することにより紫外線遮蔽フィルム・シートとしての高い機能と加工性が発現され、種々の応用が期待される。また、金属酸化物の紫外線遮蔽効果を利用して高分子素材の耐光性を改良することも期待される。

#### 【0142】

##### 1-5. 光学材料用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を、光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料など光学材料として用いる場合には、機能性微粒子として、CdS、CdSe等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられる。また、基材としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が大きいことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学

材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解することのない物質等が好適に挙げられる。

#### 【0143】

また、非線形光学材料として好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスミウム（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエン等の溶剤中に独立分散した粒径10nm以下の、Au、Pt、Pd、Rh、Agから選ばれた貴金属微粒子、或いはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Y、W、Sn、Ge、In、Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

#### 【0144】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルーゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、或いは溶融析出法などにより非線形光学材料を作成する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。しかし、本発明の微粒子吸着材料の構成によれば、微粒子はグラフトポリマーのイオン性基に直接イオンの結合（吸着）し、該イオン性基はグラフトポリマーにより高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができ、光学材料中において、このような非線形光学材料の用途に特に好適であるといえる。

#### 【0145】

1-6. ガスバリアフィルム用微粒子

本発明の微粒子吸着材料をガスバリアフィルムとして用いる場合には、機能性微粒子として、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化錫のような無機化合物、又はアルミニウム、錫、亜鉛のような金属から作られる超微粉末、即ち平均粒子径が100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子が好ましい。超微粉末は、前記の無機化合物や金属から選ばれる1種又は、2種以上の混合物の形態で用いることができる。超微粉末として酸化ケイ素のような絶縁性無機化合物を用いることによって、機能性部材全体に絶縁性を持たせることが可能になる。前記超微粉末は、特に超微粉末化が容易な酸化ケイ素が好ましい。

また、基材としては、ガスバリア性の高い有機樹脂フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリプロピレン、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコールなどを用いることが好ましい。

#### 【0146】

##### 1-7. 有機発光素子用微粒子

本発明の微粒子吸着材料を有機発光素子として用いる場合には、機能性微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用いることが好ましい。かかる有機色素分子が凝集した微粒子からなる層を電極を有する基材表面に形成することで、有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては以下のようなものが挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、固体光機能素子の使用目的等を考慮して適宜選択される。

#### 【0147】

前記有機色素としては、p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPPOP)等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系(赤色)色素；及びオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機

能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

更に、フタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶解しやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

#### 【0148】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス (EL) 膜に使われる有機分子、例えば、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム (AlQ<sub>3</sub>)、1,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、ポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体、ジスチリルアリレン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、或いは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

#### 【0149】

以上、1-1~1-7において、本発明の微粒子吸着材料の応用例とその分野で好適に用いられる微粒子を具体例を挙げて説明したが、本発明はこれに制限されるものではなく、少なくとも基材の片表面に、イオン性基などの極性基を有するグラフトポリマーを生成させ、該イオン性基等と吸着し得る物性を有する微粒子の種類を選択し、それらを適宜組み合わせることで、機能性の微粒子が有する物性を生かした機能性の表面を有する部材を種々、構成することができることは言うまでもない。

#### 【0150】

(2. 微粒子表面の物性 (イオン性基とイオンの結合し得る荷電) について)

上記の各微粒子は、例えばシリカ微粒子のように、それ自体荷電を有するものであれば、そのまま極性基としてイオン性基を有する表面を形成する化合物を選択して、反対のイオン性基を基材表面に導入すればそのまま吸着させることもできる。また、イオン性基と吸着させる目的で、公知の方法により表面に高密度で荷電を有する微粒子を作成し、それを基材表面のイオン性基に吸着させることもできる。後者によれば微粒子の選択の幅を広げることができる。



**【0151】**

これらの微粒子は、基材表面に存在するイオン性基に吸着し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。また、機能性表面における機能性発現の効率からは、分散液の分散濃度は、10～20質量％程度が好ましい。

**【0152】**

表面にイオン性基を有する基材において、該イオン性基に前記微粒子を結合させ、微粒子吸着層を設ける方法としては、表面上に荷電を有する微粒子の分散液を表面グラフトポリマー、即ち、イオン性基を有する基材表面上に塗布する方法、及び、表面上に荷電を有する微粒子の分散液中にイオン性基を表面に有する基材を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の荷電微粒子を供給し、イオン性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、分散液と表面にイオン性基を有する基材との接触時間は、10秒から180分程度であることが好ましく、1分から100分程度であることが更に好ましい。

**【0153】****〔極性基への微粒子の吸着〕**

吸着の具体的な態様を挙げれば、例えば、極性基として、正の電荷を有するアンモニウム如きイオン性モノマーを用いて基材表面にイオン性極性基を有するグラフトポリマー鎖を導入し、その後、シリカ微粒子分散液にこの基材を所定時間浸漬し、その後、余分な分散液を水により洗浄、除去することで、透明基材の表面にはシリカ微粒子が、イオン性基の存在密度に応じて、ほぼ1層の状態から多層の状態まで、いずれも緻密に吸着してなる微粒子吸着層が形成される。

**【0154】**

このようにして、基材上にイオン性極性基を導入し、そこに前記微粒子を吸着させて所望の機能を有する微粒子吸着層を設けることができる。微粒子吸着層の膜厚は目的により選択できるが、一般的には0.001 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲が好ましく、0.01 $\mu$ m～5 $\mu$ mの範囲が更に好ましく、0.1 $\mu$ m～2 $\mu$ mの範囲が最も好ましい。微粒子吸着層の厚さが0.001 $\mu$ mより小さいと、耐キズ性が低下し、所望される機能性が得られない場合がある。微粒子吸着層の厚さ

が  $10\ \mu\text{m}$  より大きいと、微粒子吸着材料に透明性が要求される場合に、光透過度が減少してしまい透明性が得られない場合がある。

#### 【0155】

本発明の微粒子吸着材料は、例えば、基板上に導入されたイオン性極性基に、シリカに代表される金属酸化物微粒子などの特定の機能を有する微粒子が静電的に高密度で均一に吸着した層が形成されており、バインダーを用いることなく、しかも、自由度の高い、イオン性基を有するグラフトポリマー鎖に微粒子が単層状態或いは多層状態で吸着した表面層が形成されているため、該表面は微粒子の物性をそのまま反映した膜厚、物性ともに均一な機能性表面となる。例えば、この微粒子として粗面化部材用の微粒子を用いた場合、微粒子の形状均一な凹凸性を有し、均一で緻密な凹凸を有する粗面化層が形成される。更に、この粗面化部材を反射防止材料として用いた場合、高い反射防止能が達成されながらその層自体は薄層で、基板として透明基板を用いることで光透過性を妨げる懸念がなくなることから、反射型のみならず、透過型の画像表示体にも好適に使用できる。

#### 【0156】

上記機能性微粒子を適宜選択することで、機能性微粒子の特性を反映させることができる微粒子吸着層は、任意の基材表面に比較的簡易な処理で形成することが可能であり、更には、優れた機能性を発現し得る微粒子吸着層の均一性、耐久性が良好であるため、先に述べたような多用な目的に好適に使用し得るという利点を有する。

#### 【0157】

用途に関して更に例示すれば、微粒子を選択することで、導電性の有機或いは無機微粒子を用いることで、機能性表面に電子・電氣的機能を、フェライト粒子などの磁性体微粒子を用いることで磁氣的機能を、特定の波長の光を吸収、反射、散乱するような微粒子を用いて光学的機能を、というように種々の機能を機能性表面に発現させることができ、種々の工業製品、医薬品、触媒、バリスター（可変抵抗器）、塗料、化粧品など幅広い分野で使用することができる。また、種々の微粒子構成材料が有するこれらの多種多様な機能に加え、基材として高分子材料を用いることにより、高分子材料が有する成形加工の容易性をも利用するこ

とができ、新規な材料の開発も期待される。

#### 【0158】

前記の広範囲の用途における具体例を述べれば、例えば、光学部品、サングラス、紫外線・可視光・赤外線などの光に対する、遮蔽フィルム、遮蔽ガラス、遮光窓、遮光容器、遮光プラスチックボトル等への適用、抗菌性フィルム、微生物除菌フィルター、抗菌性プラスチック成形体、漁網、テレビ用部品、電話機用部品、OA機器用部品、電気掃除機用部品、扇風機用部品、エアコンディショナー用部品、冷蔵庫用部品、洗濯機用部品、加湿器用部品、食器乾燥機用部品などの各種のOA機器や家電製品、或いは便座、洗面台用部品などのサニタリー用品、その他の建材、車両部品、日用品、玩具、雑貨などの幅広い用途が挙げられる。

#### 【0159】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

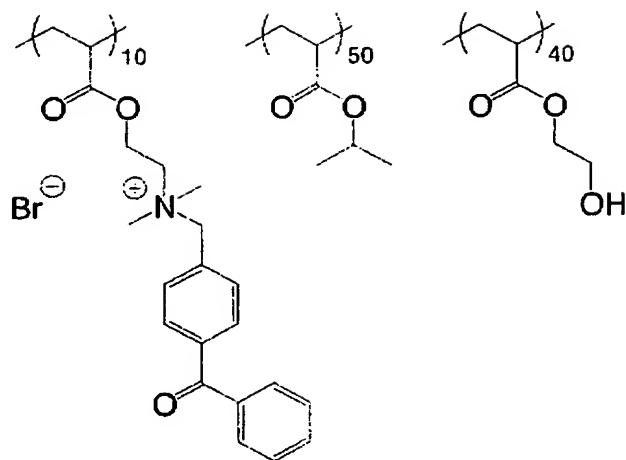
##### 〔実施例1、2〕

(特定重合開始ポリマーの合成)

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG)30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl](4-benzoylbenzyl)dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethylmethacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.43gと、MFG 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

#### 【0160】

## 【化 3 3】



## 【0161】

## (重合開始層の形成)

膜厚 0.188 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を基材として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 9.3 μm であった。

なお、得られた重合開始層の架橋度合を試験するために、アセトン溶媒中に、この重合開始層が設けられた基材を 24 時間浸漬し、浸漬前後での重量変化を測定した。その結果、重量変化はほとんど見られず、重合開始層を構成する特定重合開始ポリマー A が、架橋反応によりしっかりと固定化されていることが判明した。

## 【0162】

## (重合開始層塗布液)

・ 上記特定重合開始ポリマー A	0.4 g
・ TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート）	0.16 g
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）	1.6 g

## 【0163】

## (グラフト重合)

重合開始層が形成された基材を、スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液（10

w t %) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400 W の高圧水銀灯を使用し、30 分間光照射した。光照射後、基材をイオン交換水でよく洗浄し、スチレンスルホン酸ナトリウムがグラフト重合された実施例 1 における基材 A を得た。

また、スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液をアクリル酸水溶液 (10 w t %) に変更した他は、実施例 1 と同様にして、アクリル酸がグラフト重合された実施例 2 における基材 B を得た。

#### 【0164】

(微粒子の吸着)

機能性微粒子として正電荷を有する  $\text{TiO}_2$  粒子を用いた。 $\text{TiO}_2$  粒子水分散液 [H40: 多木化学 (株) 製] 5 g と水 5 g とからなる分散液中に、表面グラフトポリマーを有する基材 A 及び基材 B をそれぞれ 20 分間浸漬した。その後、流水で表面を十分洗浄して余分な微粒子水分散液を除去した。その結果、基材 A のグラフトポリマー界面に  $\text{TiO}_2$  粒子が吸着してなる粗面化層を有する微粒子吸着材料 A と、基材 B のグラフトポリマー界面に  $\text{TiO}_2$  粒子が吸着してなる粗面化層を有する微粒子吸着材料 B と、を得た。

#### 【0165】

微粒子吸着材料 A 及び微粒子吸着材料 B の表面を透過型電子顕微鏡 (J E O L J E M - 200 C X) にて 10 万倍で観察したところ、いずれの表面においても、 $\text{TiO}_2$  粒子に起因する緻密な凹凸形状が形成されていることが確認された。

#### 【0166】

(微粒子吸着材料 A、B の評価)

[反射防止能の評価]

得られた微粒子吸着材料 A 及び微粒子吸着材料 B の表面に入射する光束  $\phi_i$  と反射する光束  $\phi_r$  との比 ( $\phi_r / \phi_i$ )、即ち視感反射率 (%) を分光器を用いて測定した。その結果、微粒子吸着材料 A は 0.2 %、微粒子吸着材料 B は 0.3 % であり、いずれも優れた反射防止能を有することが確認された。

#### 【0167】

[耐磨耗性の評価]

得られた微粒子吸着材料A及び微粒子吸着材料Bを、水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復60回摺擦した。摺擦後に、前記と同様にして透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-200CX）にて、その表面を10万倍で観察したところ、いずれの表面においても、摺擦処理を行なう前と同様の $\text{TiO}_2$ 粒子に起因する緻密な凹凸形状が観察され、表面の緻密な凹凸形状が摺擦により損なわれなかったことが確認された。

#### 【0168】

##### 〔実施例3〕

実施例1において、スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液をN，N，N-トリメチル-N-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル）アンモニウムクロライド（ブレンマーQA：日本油脂（株）製）に変更した他は、実施例1と同様にして、カチオン性アンモニウムクロライドがグラフト重合された実施例3における基材Cを得た。

#### 【0169】

##### （微粒子の吸着）

機能性微粒子として正電荷を有する $\text{SiO}_2$ 粒子を用いた。シクロヘキサン90g中に平均粒径200nmのシリカ微粒子〔シーホスターP-20：日本触媒（株）製〕10gを分散させた分散液中に、表面グラフトポリマーを有する基材Cを20分間浸漬した。その後、流水で表面を十分洗浄して余分な微粒子水分散液を除去した。その結果、基材Cのグラフトポリマー界面に $\text{SiO}_2$ 粒子が吸着してなる粗面化層を有する微粒子吸着材料Cを得た。

#### 【0170】

得られた微粒子吸着材料Cの表面を透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-200CX）にて10万倍で観察したところ、 $\text{SiO}_2$ 粒子に起因する緻密な凹凸形状が形成されていることが確認された。

また、得られた微粒子吸着材料Cに対し、実施例1、2と同様の方法で、反射防止能の評価及び耐磨耗性の評価を行った。その結果、視感反射率0.2%であり、摺擦処理後の表面凹凸形状の変化も認められなかったことから、カチオン性の表面を有する本実施例においても、同様に高い反射防止能と表面の耐磨耗性が

達成されていることがわかった。

#### 【0171】

##### 〔実施例4〕

実施例1で用いた、スチレンスルホン酸ナトリウムがグラフト重合された基材Aを、正電荷TiO<sub>2</sub>分散液〔ナノテック：シーアイ化成（株）製〕5wt%分散液中に、20分間浸漬した。その後、流水で表面を十分洗浄して余分な微粒子水分散液を除去した。その結果、基材Aのグラフトポリマー界面にTiO<sub>2</sub>粒子が吸着してなる微粒子吸着層を有する微粒子吸着材料Dを得た。

得られた微粒子吸着材料Dの表面を透過型電子顕微鏡（JEOL S800）にて10万倍で観察したところ、TiO<sub>2</sub>粒子が10層に亘って吸着していることが確認された。

#### 【0172】

##### （微粒子吸着材料Dの評価）

##### 〔紫外線遮断能の評価〕

得られた微粒子吸着材料Dの表面に波長280～400nmの紫外線を照射し、紫外線の透過率を測定した。その結果、透過率は1.0%であり、優れた紫外線遮蔽能を有することが確認された。

#### 【0173】

##### 〔耐磨耗性の評価〕

得られた微粒子吸着材料Dを、水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復60回摺擦した。摺擦後に、前記と同様にして透過型電子顕微鏡（JEOL S800）にて、その表面を10万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様のTiO<sub>2</sub>粒子の多層構造が観察され、微粒子吸着層が摺擦により損なわれなかったことが確認された。

#### 【0174】

以上、各実施例の結果より、本発明の微粒子吸着材料作製方法により作製された微粒子吸着材料（本発明の微粒子吸着材料）は、吸着された微粒子の機能に応じた優れた性能が発現され、また、表面に形成された微粒子吸着層の耐久性（耐磨耗性にて評価）が良好であることが確認され、本発明は実用に適する種々の機

能性表面を有する材料として有用であることがわかった。

【 0 1 7 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、表面に機能性微粒子が単層、或いは積層状態で強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、吸着された機能性微粒子の効果が持続する微粒子吸着材料を提供することができる。また、上記特性を有し、かつ、多層構造の微粒子吸着層を容易に形成し得る微粒子吸着材料作製方法を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に機能性微粒子が単層、或いは積層状態で強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、吸着された機能性微粒子の効果が持続する微粒子吸着材料を提供すること。また、上記特性を有し、かつ、多層構造の微粒子吸着層を容易に形成し得る微粒子吸着材料作製方法を提供すること。

【解決手段】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合により結合させる工程と、

前記極性基と相互作用を形成し得る微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着材料作製方法、及び微粒子吸着材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社